

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-283810

(43)Date of publication of application : 12.10.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 10/06

(21)Application number : 2000-092520

(71)Applicant : NIPPON MUKI CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2000

(72)Inventor : MATSUNAMI TAKAAKI

ENDO HIDEO

SUGINO YUTAKA

(54) SEPARATOR FOR SEALED LEAD STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for sealed lead storage battery which can be made thinner, and as a result, can improve high-rate discharge characteristics without hike in material cost or increase of electric resistance, making hole structure complex and like a maze, by intervention of dendrite-short-prevention agent in the gap of glass mat constituting a separator.

SOLUTION: This sealed lead storage battery has an inorganic powder substance interposed in a dispersed state in a sheet made mainly of fine glass fiber made through a simple wet-type process. The inorganic powder substance is fixed in gaps of the sheet by a water soluble inorganic salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.11.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-283810

(P2001-283810A)

(43)公開日 平成13年10月12日(2001.10.12)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	F 5 H 0 2 1
10/06		10/06	Z 5 H 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-92520(P2000-92520)

(22)出願日 平成12年3月29日(2000.3.29)

(71)出願人 000232760

日本無線株式会社

東京都中央区日本橋本町二丁目6番3号

(72)発明者 松波 敬明

岐阜県不破郡垂井町630 日本無線株式会

社垂井工場内

(72)発明者 遠藤 秀夫

岐阜県不破郡垂井町630 日本無線株式会

社垂井工場内

(74)代理人 100087745

弁理士 清水 善▲廣▼ (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池用セパレータ

(57)【要約】

【課題】 材料コストをアップさせたり、電気抵抗を高めたりすることなく、厚さを薄型化することができ、結果として電池の高率放電特性を向上させることのできる密閉形鉛蓄電池用セパレータであって、セパレータを構成するガラスマットの空隙中に耐デンドライトショート防止剤を介在させることにより孔構造を複雑迷路化することを目的とするものであって、しかも、セパレータの取扱い時に粉落ちを生じることがない密閉形鉛蓄電池用セパレータを提供することを目的とする。

【解決手段】 湿式抄造して得た微細ガラス繊維主体のシートに無機粉体を分散状態で介在させた密閉形鉛蓄電池用セパレータであって、該無機粉体は水溶性無機塩類によって該シートの空隙内に固定化されていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 湿式抄造して得た微細ガラス繊維主体のシートに無機粉体を分散状態で介在させた密閉形鉛蓄電池用セパレータであって、該無機粉体は水溶性無機塩類によって該シート空隙内に固定化されていることを特徴とする密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 前記水溶性無機塩類は、主に前記無機粉体表面に担持された状態で存在していることを特徴とする請求項1記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項3】 前記無機粉体の量がセパレータの純体積の5～50容量%であることを特徴とする請求項1または2記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項4】 前記無機粉体が、電気絶縁性でかつ耐硫酸溶解性の無機粉体であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項5】 前記無機粉体が、シリカ、アルミナ、或いは、チタニアであることを特徴とする請求項4記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項6】 前記無機粉体の粒子径が5 μ m以下であることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項7】 前記水溶性無機塩類が、ショート防止剤として作用する硫酸塩であることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項8】 前記水溶性無機塩類が、無機粉体込みでのセパレータ重量に対して0.5～10重量%含有されていることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項9】 微細ガラス繊維を主材料として湿式抄造して得たガラスマットシートを、無機粉体と水溶性無機塩類を分散、調製した液中含浸処理し、乾燥することによって得られるものであることを特徴とする請求項1乃至8の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項10】 前記ガラスマットシートを、無機粉体の濃度を1～15重量%、水溶性無機塩類の濃度を1～9重量%となるように、無機粉体と水溶性無機塩類を分散、調製した液中含浸処理したものであることを特徴とする請求項9記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、密閉形鉛蓄電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、密閉形鉛蓄電池に用いられるセパレータとしては、硫酸電解液のリチーナとしての役目を兼ねる微細ガラス繊維を主体として抄造したガラスマットセパレータがある。一方、密閉形鉛蓄電池は、近年ポータブル機器、コードレス機器、コンピュータのバックアップ電源をはじめ、大形の据置用電池や、さらには電気自動車とその用途を大きく拡大しており、これに伴っ

て、密閉形鉛蓄電池には、高容量化とともに高率放電特性の向上が求められている。このためには、密閉形鉛蓄電池は、極板を薄くして電池セル当たりの極板枚数を増やし、かつ極板間隔を狭めることが必要となり、そこで使用されるセパレータにも薄型化が求められる。しかしながら、極板間隔を狭くしセパレータを薄型化した場合、電解液の低比重時における樹枝状鉛による短路（デンドライトショート）が発生し易くなる。このため、密閉形鉛蓄電池を高容量化し、高率放電特性を向上させるためには、薄型化したリチーナセパレータが耐ショート性を備えていることが必要である。従来、このようなセパレータ内部でのデンドライトショートの発生を抑制する方法としては、次のような方法がある。

(1) 抄造に用いるガラス繊維の繊維径を小さくする方法（特開昭54-22530など）がある。この方法では、ガラスマットセパレータの孔径を小さくすることで成長するデンドライトがセパレータを貫通することを防止することができる。

(2) また、ガラスマットセパレータの厚さを使用する正極板厚さに対して一定以上の厚さにする方法（特開昭54-22530）がある。この方法では、ガラスマットセパレータの厚さを大きくすることで、成長するデンドライトがセパレータを貫通するまでの時間を稼ぐことができる。

(3) また、セパレータに用いるガラスマットを2層とし、その中間層に合成樹脂などからなる微孔性フィルムを挟み込んでサンドイッチ構造とする方法（特開昭54-50840など）がある。この方法では、中間層に微孔性のフィルムを設けているので、成長するデンドライトが孔径の小さいフィルム層で遮断されることから、セパレータを貫通するのを防止することができる。

(4) また、セパレータに用いるガラスマットに無機粉体を含浸付着させ、ガラスマットの空隙中に無機粉体を介在させることにより、デンドライトの成長経路を延長化して、浸透短路性を向上させたものがある（特開平11-260335号）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これら従来のデンドライトショートを防止する方法では、次のような問題点がある。

(1) 細い繊維径のガラス繊維を用いることは、材料コストのアップになる。また、この方法では、デンドライトショートの防止効果は低く、著しい効果は望めない。

(2) ガラスマットセパレータの厚さを厚くすることは、発明の目的（薄型化）に逆行する。

(3) 中間層に微孔性フィルムを配した3層構造とする方法では、単体のガラスマットシートは更に1/2以下の厚さのものを抄造する必要があり、薄型化を目的とする本発明においては、これに見合う薄い厚さのガラスマットシートを抄造する現在の工業的技術レベルにおいて

とても苛酷な条件を強いられることから、自ずと薄型化の追求には限界が生じてしまう。また、微孔性フィルムを配することは、セパレータの電気抵抗を高めとともに電解液の拡散性が悪化することから、高率放電性能を低下させることにつながる。

(4) 無機粉体をガラスマット中に付着させる方法では、デンドライトショート抑制効果は大きいものの、無機粉体を単独で付着させているので、セパレータの幅裁断加工時や、ロール製品巻き戻しの際に、粉落ちが大きく、電池組立時の作業性に難点がある。

【0004】本発明は、このような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、材料コストをアップさせたり、電気抵抗を高めたりすることなく、厚さを薄型化することができ、結果として電池の高率放電特性を向上させることのできる密閉形鉛蓄電池用セパレータであって、セパレータを構成するガラスマットの空隙中に耐デンドライトショート防止剤を介在させることにより孔構造を複雑迷路化することを目的とするものであって、しかも、セパレータの取扱い時に粉落ちを生じることがない密閉形鉛蓄電池用セパレータを提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、前記目的を達成するべく、請求項1記載の通り、湿式抄造して得た微細ガラス繊維主体のシートに無機粉体を分散状態で介在させた密閉形鉛蓄電池用セパレータであって、該無機粉体は水溶性無機塩類によって該シートの空隙内に固定化されていることを特徴とする。また、請求項2記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、主に前記水溶性無機塩類が前記無機粉体表面に担持された状態で存在していることを特徴とする。また、請求項3記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1または2記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体の量がセパレータの純体積の5～50容量%であることを特徴とする。また、請求項4記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至3の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体が、電気絶縁性でかつ耐硫酸溶解性の無機粉体であることを特徴とする。また、請求項5記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項4記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体が、シリカ、アルミナ、或いは、チタニアであることを特徴とする。また、請求項6記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至5の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記無機粉体の粒子径が5 μ m以下であることを特徴とする。また、請求項7記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至6の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記水溶性無機塩類が、ショート防止剤として作用する硫酸塩であるこ

とを特徴とする。また、請求項8記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至7の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記水溶性無機塩類が、無機粉体込みでのセパレータ重量に対して0.5～10重量%含有されていることを特徴とする。また、請求項9記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項1乃至8の何れかに記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、微細ガラス繊維を主材料として湿式抄造して得たガラスマットシートを、無機粉体と水溶性無機塩類を分散、調製した液中含浸処理し、乾燥することによって得られるものであることを特徴とする。また、請求項10記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、請求項9記載の密閉形鉛蓄電池用セパレータにおいて、前記ガラスマットシートを、無機粉体の濃度を1～15重量%、水溶性無機塩類の濃度を1～9重量%となるように、無機粉体と水溶性無機塩類を分散、調製した液中含浸処理したものであることを特徴とする。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータに用いるガラス繊維は、平均繊維径が0.5～4 μ mの含アルカリ微細ガラス繊維を単独あるいは2種類以上混合して用いることができる。また、上記平均繊維径のガラス繊維からガラス繊維主体のシートを湿式抄造する場合には、ガラス繊維のみから構成してもよいが、高加圧組立時の極板を構成する格子エッジによる切れ耐性を向上させたり、U字曲げ加工部の強度を向上することを目的として、20重量%まで有機繊維を含有させてもよい。ここで用いる有機繊維は、耐酸性を有するポリオレフィン、ポリエステルまたはアクリル繊維等が利用できる。熱融着型の繊維を用いると強度特性をより向上できることから好適である。

【0007】また、本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータに用いる無機粉体は、ガラス繊維主体の抄造シートの表面および内部に形成された孔部分の全体に分散状態で均一に介在し、セパレータの孔構造を複雑迷路化する役割を担うものである。

【0008】また、無機粉体は、隔離板としての機能を低下させないために、電気絶縁性および耐硫酸溶解性を有していることが必要である。これらの条件を満足する無機粉体の粒子径としては、後工程でシート内部に分散状態で介在させるために、少なくとも抄造シートの平均孔径よりも小さいものを用いることが必要であり、通常の条件下では5 μ m以下であることが必要である。

【0009】また、粒子径は一定の幅の範囲内で揃っていることがより好ましいが、実質的には、5 μ m以下の範囲内での粒子径のバラツキは、出来上がるセパレータの諸特性に特に影響を与えるものではなく、前記範囲内であれば粒子径がばらついたものでも十分使用に耐える。

【0010】また、上記条件を満足する無機粉体として

は、シリカ、アルミナ、チタニアなどの無機酸化物のほか、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩も使用できる。

【0011】尚、本発明の無機粉体の役割は、セパレータの孔部分に分散状態で均一に介在させることによって、セパレータの孔構造を操作することにより、粒子径を規定して用意した粉体粒子を用いて孔を埋めることが目的であることから、用いる粉体の比重はできるだけ小さいものを用いる方が材料コスト面からは有利である。

【0012】また、無機粉体と併せて用いる水溶性無機塩類の役割は、無機粉体をガラス繊維に固定化して、セパレータ取扱い時の粉落ちを低減させることである。また、水溶性無機塩類には、無機粉体と同じく、耐デンドライトショートを向上させる役割も持っている。

【0013】無機粉体および水溶性無機塩類を、ガラス繊維主体の抄造シートの表面および内部に形成された孔部分に分散状態で均一に介在させるためには、抄造シートを抄造後、後工程において、無機粉体および水溶性無機塩類を分散、溶解させた液を含浸処理する等の方法が有効である。また、後工程で粉体処理する方法では、抄造時に粉体を混抄する方法のように、粉体が繊維同士の絡みを妨げたり、酸性抄造時に形成される無機バインダー効果を妨げたりするようなことがないため、高強度のシートが得られる利点がある。

【0014】また、無機粉体および水溶性無機塩類を抄造シートに介在させる場合、ガラス繊維主体の抄造シートは、湿紙状態であっても、乾紙状態であってもよいが、工業的な面から効率を考慮すれば、抄造工程と後工程が連結された一連の設備装置の中で湿紙状態のまま抄造工程から後工程に移行するのが好ましい。

【0015】また、セパレータ中の無機粉体の存在量は、ガラス繊維と無機粉体の体積の和であるセパレータの純体積の5〜50容量%であることが好ましい。5容量%未満では、セパレータに形成される孔構造が目的を達成するに十分な迷路構造が得られないため好ましくない。50容量%超では、セパレータの空隙率が低下し、電気抵抗を高め、電池の高率放電特性を低下させるため好ましくない。

【0016】また、水溶性無機塩類としては、従来からショート防止剤として電解液中に添加されている硫酸塩類が粉体の固定化および耐ショート性の向上効果の面から好適である。

【0017】また、水溶性無機塩類の付着量は、無機粉体込みでのセパレータ重量に対して、0.5〜10重量%の範囲とするのが好ましい。0.5重量%未満では、無機粉体のガラス繊維への固定化効果が不十分であるため好ましくない。10重量%超では、セパレータが硬くなりすぎて、U字曲げ加工時に割れを生じる危険性があるため好ましくない。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

(実施例1) 平均繊維径0.7μmのガラス繊維90重量%とポリエステル製芯糊型熱接着繊維10重量%を用いて、厚さ0.5mmのガラス繊維シートを湿式抄造して作製した。次に、このガラス繊維シートを、無機粉体SiO₂濃度が0.9重量%、硫酸ナトリウム濃度が0.2重量%となるように調整した処理液中含浸し、処理液がガラス繊維シート重量の5倍量の付着となるように含水率を調整した後、150℃の箱形乾燥機を用いて乾燥し、セパレータを得た。

【0019】(実施例2) 前記処理液の無機粉体SiO₂濃度を3.5重量%、硫酸ナトリウム濃度を0.2重量%とした以外は、前記実施例1と同じようにしてセパレータを得た。

【0020】(実施例3) 前記処理液の無機粉体SiO₂濃度を11重量%、硫酸ナトリウム濃度を0.6重量%とした以外は、前記実施例1と同じようにしてセパレータを得た。

【0021】(実施例4) 前記処理液の無機粉体SiO₂濃度を11重量%、硫酸ナトリウム濃度を3重量%とした以外は、前記実施例1と同じようにしてセパレータを得た。

【0022】(比較例1) 平均繊維径0.7μmのガラス繊維を用いて、厚さ0.5mmのガラス繊維シートを湿式抄造してセパレータを得た。

(比較例2)

【0023】実施例1において、前記処理液の無機粉体SiO₂濃度を10重量%、硫酸ナトリウム濃度を0重量%とした以外は、前記実施例1と同じようにしてセパレータを得た。

【0024】(比較例3) 平均繊維径0.7μmのガラス繊維とSiO₂粉体を水中で混合分散した後、吸着剤を添加して粉体の吸着操作を行い、厚さ0.5mmの抄造シートからなるセパレータを得た。

【0025】(比較例4) 平均繊維径0.7μmのガラス繊維100重量%を用いて、厚さ0.5mmのガラス繊維シートを湿式抄造して作製した。次に、このガラス繊維シートを、硫酸ナトリウム濃度が2%となるように調整した処理液中含浸し、処理液がガラス繊維シート重量の5倍量の付着となるように含水率を調整した後、150℃の箱形乾燥機を用いて乾燥し、セパレータを得た。

【0026】次に、本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータの効果を確認するため、上記のセパレータを用いて、陰極板7枚、陽極板6枚、極板間隔0.4mmで、電池容量60Ahの電池を作製して試験を行った。表1に、その試験結果を示す。

【0027】尚、試験方法については、以下のようにした。

(5) 001-283810 (P2001-D登願)

〔最大孔径〕バブルポイント法により測定した。
〔平均孔径〕液体ボロシメータ装置を用いて測定した。
〔電気抵抗〕JIS C2313に準拠した方法により測定した。
〔サイクル寿命〕JIS D5301に規定される重負荷寿命試験に基づいて測定した。

〔10分間率放電特性〕25℃、放電電流180Aの条件下で放電終止電圧が7.8Vに達するまでの放電持続時間(分)を求めた。
【0028】
【表1】

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
1)アブソリュート防止性	—	—	—	—	—	なし	なし	なし	なし
2)ガラス繊維シート	wt%	95.5	85	85	85	—	85	—	100
3)0.7μmガラス繊維	wt%	—	—	—	—	100	—	80	—
4)SiO ₂ 粉体	wt%	4.5	15	25	25	0	25	20	—
5)微細ナノタタラム	wt%	1	1	2	10	0	0	0	10
6)SiO ₂ 粉体の体積	vol%	8.25	17.15	28.75	28.75	—	28.75	24.15	—
7)厚さ	mm	0.81	0.81	0.80	0.80	0.81	0.80	0.80	0.80
8)密度	g/cm ³	89	90	125	141	82	141	84	90
9)厚さ許容差	μm	0.167	0.169	0.250	0.293	0.161	0.282	0.158	0.180
10)最大孔径	μm	13.4	15.7	15.2	15.2	15.2	15.2	15.2	15
11)平均孔径	μm	4.1	5.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.1	4.2
12)電気抵抗	Ω・100mm ² /枚	0.00220	0.00215	0.00235	0.00240	0.00229	0.00250	0.00222	0.00235
13)引張強度	MPa	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8
14)折り曲げ耐性	—	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り
15)粉体脱落・粉塵も	—	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り
16)サイクル寿命	回/年	240	350	470	540	300	520	305	—
17)10分間率放電	min	10.2	9.8	9.2	9.0	10.2	9.0	10	—

比較例1は比較中に参照値とするものがなかった。

【0029】表1から明らかなように、薄型で耐デンドライトショート性を付与するために無機粉体及び硫酸塩を添加させた実施例のセパレータでは、何れも、比較例のセパレータと比べて、取り扱い時の粉落ちがなく、また、U字曲げ等の加工性も損なわず、電気抵抗や10分間率放電特性などの電池特性にも影響を与えることなく、サイクル寿命も上回っていた。尚、比較例4のセパレータでは、U字曲げ加工時にセパレータが破断したため、電池特性は評価不能であった。

【0030】

【発明の効果】本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、次のような効果を有する。

(1)本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、微細ガラス繊維主体のシートを抄造後、後工程にて無機粉体を分散した液に含浸処理することによって作られることから、無機粉体を抄造シートの表面および内部の孔部分に均一に介在させることができる。このため、セパレータの孔構造を複雑迷路化することができ、 $PbSO_4$ 結晶がセパレータ内部を直線的に貫通することを防止することができ、デンドライトがセパレータを貫通して両極板間を連絡するのに要する距離(すなわち時間)を稼ぐことができるようになり、デンドライトショートの発生率を低減することができ、電池の寿命延長を図ることができ

きる。

(2)本発明の密閉形鉛蓄電池用セパレータは、微細ガラス繊維主体のシートを抄造後、後工程にて無機粉体を処理することによって作られることから、従来の湿抄法による場合のように、ガラスマットシートの繊維の絡みを阻害することがないため、セパレータ強度を低下させることなく、良好な電池組立性を維持することができる。

(3)該無機粉体を、ショート防止剤としても作用する水溶性無機塩類と共に用いることで、無機粉体をセパレータ中に固定化できるため、セパレータ取扱い時に粉落ちがなく、作業環境の向上が図れる。また、この場合、無機粉体は水溶性無機塩類の担持体として働くため、ガラスマットセパレータに単独で硫酸塩を付着処理させた場合に比較して、多量の硫酸塩を担持させてもU字曲げ性を損なうことがない利点がある。

(4)このように、無機粉体と水溶性無機塩類の両者をガラスマットシートに介在、保持させることで、薄型で耐デンドライトショート性に優れ、粉落ちがなく、高強度の密閉形鉛蓄電池セパレータが得られ、密閉形鉛蓄電池の高容量化、高率放電特性のより一層の向上を実現できることから、工業的価値は大きいものである。

フロントページの続き

(72)発明者 杉野 豊
岐阜県不破郡垂井町630 日本無機株式会社
社垂井工場内

Fターム(参考) 5H021 B808 B812 B813 C002 EE21
EE22 EE23 EE28 HH01 HH03
5H028 AA01 AA05 BB03 EE04 EE05
EE08 HH01 HH05